

DERWENT-ACC-NO: 1983-42241K

DERWENT-WEEK: 198318

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Semiconductor ceramics for ceramic  
capacitor - consists of barium oxide, titania, rare earth  
metal oxide, and oxide(s) of chromium, manganese,  
iron, cobalt and/or nickel. NoAbstract

PATENT-ASSIGNEE: MATSUSHITA ELEC IND CO LTD [MATU]

PRIORITY-DATA: 1981JP-0148646 (September 18, 1981)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PAGES	PUB-DATE	
LANGUAGE		MAIN-IPC	
JP 58048908 A		March 23, 1983	N/A
005	N/A		
JP 88028492 B		June 8, 1988	N/A
000	N/A		

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO
APPL-DATE		
JP 58048908A	N/A	
1981JP-0148646	September 18, 1981	

INT-CL (IPC): C04B035/46, H01B003/12 , H01B017/62 ,  
H01G004/12

ABSTRACTED-PUB-NO:

EQUIVALENT-ABSTRACTS:

DERWENT-CLASS: L03 V01 X12

CPI-CODES: L02-G07C; L03-B03B;

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭58—48908

⑬ Int. Cl.<sup>3</sup>

H 01 G 4/12

// H 01 B 3/12

17/62

識別記号

庁内整理番号

2112—5E

⑭ 公開 昭和58年(1983)3月23日

発明の数 3

審査請求 未請求

(全 10 頁)

⑮ 表面誘電体層型半導体磁器組成物およびその製造方法

⑯ 特 願 昭56—148646

⑰ 出 願 昭56(1981)9月18日

⑱ 発 明 者 和田達也

門真市大字門真1006番地松下電  
器産業株式会社内

⑲ 発 明 者 松尾嘉浩

門真市大字門真1006番地松下電

器産業株式会社内

⑲ 発 明 者 藤村正紀

門真市大字門真1006番地松下電  
器産業株式会社内

⑲ 発 明 者 池辺庄一

門真市大字門真1006番地松下電  
器産業株式会社内

⑳ 出 願 人 松下電器産業株式会社

門真市大字門真1006番地

㉑ 代 理 人 弁理士 中尾敏男 外1名

明 細 書

1、発明の名称

表面誘電体層型半導体磁器組成物およびその製造方法

2、特許請求の範囲

(1) 酸化バリウム ( $\text{BaO}$ ) 成分が49.16~41.38モル%, 酸化チタン ( $\text{TiO}_2$ ) 成分が50.17~51.72モル%, および、希土類元素酸化物 ( $\text{Ln}$ -酸化物) 成分0.67~8.90モル% (ただし  $\text{Ln}$  は  $\text{Nd}$ ,  $\text{Pr}$ ,  $\text{Sm}$ ,  $\text{Eu}$ ,  $\text{Gd}$ ,  $\text{Dy}$ ,  $\text{La}$  および  $\text{Ce}$  のうちの少なくとも一つ、 $\text{La}$  と  $\text{Ce}$  の合計含有量が希土類元素全体の20原子%以下) の組成比率からなる組成物に対して、さらに  $\text{Cr}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Co}$  および  $\text{Ni}$  の各酸化物のうち少なくとも一つを含量で5原子%を超えない量含有し、また  $\text{Si}$  の酸化物を2原子%を超えない量含有している半導体磁器の表面に誘電体層が形成されていることを特徴とする表面誘電体層型半導体磁器組成物。

(2) 含有  $\text{TiO}_2$  成分のモル量のうち含有  $\text{BaO}$  成分のモル量に対応するそれと等しい  $\text{TiO}_2$  成分のモル量を減じた残りの  $\text{TiO}_2$  成分のモル量が、含

有  $\text{Ln}$ -酸化物 ( $\text{LnO}_{3/2}$ ) 成分のモル量の1.5倍であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の表面誘電体層型半導体磁器組成物。

(3) 酸化バリウム ( $\text{BaO}$ ) 成分が49.16~41.38モル%, 酸化チタン ( $\text{TiO}_2$ ) 成分が50.17~51.72モル%, および、希土類元素酸化物 ( $\text{LnO}_{3/2}$ ) 成分0.67~8.90モル% (ただし  $\text{Ln}$  は  $\text{Nd}$ ,  $\text{Pr}$  および  $\text{La}$  のうちの少なくとも一つ、 $\text{La}$  の含有量が希土類元素全体の20原子%以下) の組成比率からなる組成物に対して、さらに  $\text{Cr}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Co}$  および  $\text{Ni}$  の各酸化物のうち少なくとも一つを含量で5原子%を超えない量含有している半導体磁器の表面に誘電体層が形成されていることを特徴とする表面誘電体層半導体磁器組成物。

(4) 含有  $\text{TiO}_2$  成分のモル量のうち含有  $\text{BaO}$  成分のモル量に対応するそれと等しい  $\text{TiO}_2$  成分のモル量を減じた残りの  $\text{TiO}_2$  成分のモル量が、含有  $\text{Ln}$ -酸化物 ( $\text{LnO}_{3/2}$ ) 成分のモル量の1.5倍であることを特徴とする特許請求の範囲第3項

記載の表面誘電体層型半導体磁器組成物。

(5) 炭酸バリウム ( $\text{BaCO}_3$ ) 成分が 49.16~41.38 モル%, 酸化チタン ( $\text{TiO}_2$ ) 成分が 50.17~51.72 モル%, および、酸化ネオジム ( $\text{NdO}_{3/2}$ ) と酸化プラセオジム ( $\text{PrO}_{11/6}$ ) と酸化ランタン ( $\text{LaO}_{3/2}$ ) の各成分の含量が 0.77~6.90 モル% (ただし La 成分量が上記希土類元素成分の全量に対して 20 原子% 以下) の組成比率からなる組成物に対して、さらに Cr, Mn, Fe, Co および Ni の各酸化物のうち少なくとも一つを含量で 5 原子% を超えない量添加してなる圧粉成形体を、酸化性雰囲気中において 1250~1450 °C の範囲内の温度で焼結させ、得られた誘電体磁器を還元性雰囲気中において 900~1250 °C の範囲内の温度で加熱処理して酸素空孔型半導体磁器とし、さらに酸化性雰囲気中において 800~1200 °C の範囲の温度で加熱処理して再酸化し、それにより磁器表面を誘電体化することを特徴とする表面誘電体層型半導体磁器組成物の製造方法。

6  
つて、要望される材料は、面積容量が大きく、かつ、容量の電圧依存性の少ないものが望ましい。

本発明の目的は面積容量が  $0.1 \mu\text{F}/\text{cm}^2$  以上、絶縁破壊電圧が 500V 以上の特性を同時に満し、さらに面積容量の電圧依存性の小さいコンデンサ素子を提供することであり、特に固溶体の最適組成比 (希土類元素 Ln の最適含有量)、最適製造処理条件を選んだ場合には少なくとも  $0.27 \mu\text{F}/\text{cm}^2$  以上の面積容量をもつコンデンサ素子を提供することにある。

発明者らは  $\text{BaTiO}_3\text{-Ln}_{2/3}\text{TiO}_3$  系固溶体について、Ln の種類 (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy), 固溶体の組成比を検討した結果、それぞれの希土類元素 Ln について最適組成比が存在し、ほぼ共通した最適製造処理条件が存在することがわかった。さらに、Ln の最適組成比および最適製造処理条件において、Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy のそれぞれを使用<sup>し</sup>たときに得られるコンデンサ素子の面積容量が、La の場合の面積容量  $0.27 \mu\text{F}/\text{cm}^2$  (絶縁破壊電圧 800V) に比

### 3、発明の詳細な説明

本発明は  $\text{BaTiO}_3\text{-Ln}_{2/3}\text{TiO}_3$  系固溶体 (ただし、Ln は希土類元素) に Cr, Mn, Fe, Co, および Ni の各酸化物のうち一つ以上を添加含有させた半導体磁器の表面層を誘電体化した磁器組成物<sup>とすの製造方法</sup>に関する。

従来、表面誘電体層型半導体磁器コンデンサに関しては、 $\text{BaTiO}_3\text{-La}_{2/3}\text{TiO}_3\text{-TiO}_2$  系固溶体組成物、およびこの固溶体に Mn 酸化物を添加含有させた組成物が知られており (特公昭 51-44738 号公報)、この磁器コンデンサでは面積容量が  $0.27 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ 、破壊電圧が 800V の特性が得られている。

最近、磁器コンデンサに対して小型大容量が強く要望されており、さらに面積容量の大きい材料が要望されている。しかし、一般に表面誘電体層型半導体コンデンサは表面層のごく薄い誘電体層を利用しているため、電圧印加による静電容量および絶縁抵抗の減少がみられることがあり、この場合、低い使用電圧に限定されてしまう。したが

6  
較してそれぞれ 1.5 倍, 2 倍, 2 倍, 1.8 倍, 1.5 倍, 1.3 倍 (なお絶縁破壊電圧は 750~850 V のレベル) になることを発見した。ただし、Ce の場合の面積容量は La の場合に比較してむしろ小さかった。さらに市販の安価な工業用原料である粗・酸化ネオジム (Nd 66.6%, Pr 27.1%, La 5.12%, Sm 1.16%, Ce 0.01%, その他 0.01%) を使用したときの面積容量は La の場合の面積容量に比較してやはり約 2 倍になることを見出した。たとえば単位面積当りの容量が  $0.58 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ 、電気絶縁破壊電圧 ( $V_{\text{ab}}$ ) 820V の特性をもつコンデンサが得られた。

一般に、表面誘電体層型半導体磁器は、チタン酸バリウム ( $\text{BaTiO}_3$ ) とチタン酸希土類 ( $\text{Ln}_{2/3}\text{TiO}_3$ , ただし Ln は希土類元素) との 2 成分系固溶体を基体とし、それぞれの成分比を  $(1-x)$  対  $x$  とすると、この固溶体は  $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ln}_{2x/3}\text{TiO}_3)_{1-x/3}$  なる化学式で表わされる。この固溶体はペロブスカイト型構造の Ba 位置に電気的中性の格子欠陥を持っているのが特徴である。こ

の中性格子欠陥は、固溶させた希土類元素 Ln の量 ( $2x/3$ ) の半分の量 ( $x/3$ ) だけ常に生成する。この中性格子欠陥は高温での酸素イオン空孔の生成を容易にし、したがって酸素イオンの体積拡散を促進するいちぢるしい効果を持っている。したがって、このような Ba 位置に中性格子欠陥を持ったペロブスカイト型構造固溶体は、次のような特徴を持つ。

- (1) 焼結性がよく、緻密な磁器が得られる。
- (2) 粒子内部の酸化還元速度は粒界の酸化還元速度と同程度に大きい。

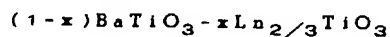
特に(2)の効果は、半導体磁器の表面全域に誘電体層が形成されている本発明の表面誘電体層型半導体磁器を作製する上に不可欠である。また(1)の効果は表面誘電体層の絶縁破壊電圧を高める上に重要である。

このように、重要な Ba 位置中性格子欠陥をペロブスカイト型固溶体中に導入するには、 $(1-x)$   $BaTiO_3-xLn_{2/3}\square_{1/3}Ti^{4+}O_3$  の組成からなる固溶体粉末を焼結させる場合、それを酸化性

雰囲気中に行なうことが必須条件となる。もしも還元性雰囲気中で焼結させると、上記組成物は  $(Ba_{1-2y/3}La_{2y/3})Ti^{3+}_{2y/3}O_3$  の固溶体と少量の  $TiO_2$  との2成分になり、しかもこの生成した固溶体は Ba 位置中性格子欠陥を持っていない。したがって、この固溶体では酸素イオン空孔が生じにくく、故に粒子内部での酸化還元速度が遅く、本発明の目的である表面誘電体層型半導体磁器を得るには不適当である。

酸化性雰囲気中たとえば空気中において1250℃以上の温度で焼結させて得られた Ba 位置中性格子欠陥を持った固溶体からなる誘電体磁器の誘電率の温度変化を測定すると、Ln の量によってキュリー点が低温側に移動するとともに、キュリー点での誘電率 ( $\epsilon_c$ ) の大きさも変化する。この挙動は希土類元素の種類によって異なる。各希土類元素を用いて、キュリー点をたとえば室温 (25℃) に移動させたときの  $\epsilon_c$  の値を第1表に示す。

第 1 表



(Ln は La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy) 系固溶体からなる誘電体磁器のキュリー点を室温 (25℃) まで移動させるに必要な固溶量  $x$  と、その時のキュリー点での誘電率 ( $\epsilon_c$ )。

Lnの種類	固溶量 $x$	Ln の酸化物含有量 (モル%)	キュリー点 (℃)	25℃における $\epsilon_c$
La	0.06	2.05	25	8000
Ce	0.07	2.40	25	7500
Pr	0.08	2.74	25	12000
Nd	0.08	2.74	25	15000
Sm	0.08	2.74	25	16000
Eu	0.07	2.40	25	14000
Gd	0.06	2.05	25	12500
Dy	0.06	2.05	25	10000

たとえば La の場合、25℃ キュリー点での  $\epsilon_c$  が 8000 であるのに対して、Nd の場合の  $\epsilon_c$  は 15000 である。これが、表面誘電体層の厚みがほぼ一定とした場合に Nd 含有固溶体が La 含有固溶体に比べて表面誘電体層型半導体コンデンサ

の面積容量が約2倍になる理由の一つである。ここで1250℃よりも低い温度では、これらの固溶体は十分に焼結せず、不適当であり、また、1450℃以上の温度での焼結は試料間の融着、変形などが起るため製造上不適当である。

次に、このような1250℃以上で過焼成を生じない温度で酸化性雰囲気中(空気中)にて焼結させた誘電体磁器を還元性雰囲気中において900~1200℃の範囲内の温度で加熱処理すると、酸素イオン空孔型半導体磁器が得られる。この半導性固溶体の化学組成は  $(Ba_{1-x}Ln_{2x/3}\square_{x/3})TiO_3$  で表わされる。ここで、1250℃より高い温度での加熱処理は、 $Ti^{3+}$  の生成、Ba 位置中性格子欠陥の減少が起るので、好ましくない。また、900℃より低い温度での加熱処理は、導電性を与える酸素イオン空孔 ( $\square$ ) の生成が少なく、磁器が半導体化しないので、好ましくない。したがって、上記誘電体磁器を900~1250℃の範囲内の温度で30分以上加熱処理すると、磁器内部まで一様に半導体化する。

次に、このようにして得られた酸素イオン空孔型半導体磁器を、酸化性雰囲気中において800~1200℃の範囲内の温度で加熱処理する。このとき、酸素イオン空孔型半導体磁器の表面から順次酸化されて誘電体になって行く。この酸素イオン空孔型半導体磁器の表面に形成される誘電体層の厚みは、酸化性雰囲気中の加熱処理の温度と時間に依存する。たとえば $0.92\text{BaTiO}_3-0.08(\text{Nd}_{0.7}\text{Pr}_{0.3})_{2/3}\text{TiO}_3$ 磁器を1000℃で1時間酸素気流中において熱処理すると、その誘電体層の厚みは14μm程度になる。温度が高い程、また熱処理時間が長い程、この厚みは増加する。1200℃よりも高い温度では再酸化が進みすぎて、誘電体層が厚くなりすぎる。これによって面積容量がいちぢるしく減少するので好ましくない。また、800℃よりも低い温度の熱処理では再酸化速度が遅くなり、処理時間が長くなりすぎて量産的でないので好ましくない。

上記の例では、片面で誘電体層の厚みが14μmであるから両面では28μmの厚みになり、この

ときの面積容量は0.53μF/cm<sup>2</sup>である。

前述したように、この $\text{BaTiO}_3-\text{Ln}_{2/3}\text{TiO}_3$ 系固溶体においては、添加したLnの量の半分のBa位置中性格子欠陥が存在し、この中性格子欠陥が高温での酸素イオン空孔の生成を助け、酸素イオンの体積拡散を促進するが、含有Ln-酸化物量が0.67モル%よりも少ないとき、Ba位置中性格子欠陥量が少なく、酸化還元速度が遅く、製造上好ましくない(むしろ粒界誘電体層型に近くなる)。また、Ln-酸化物の含有量を増して行くと、生成するBa位置中性格子欠陥の量も増加し、酸化還元速度も速くなる。また、Ln-酸化物の含有量を増すと、キュリー点が低温側に移動して、Ln-酸化物の含有量が2.05~2.74モル%(Pr, Nd, Smは2.74モル%, Ce, Euは2.40モル%, La, Gd, Dyは2.05モル%)であるときキュリー点が室温付近になり、このとき、 $\text{BaTiO}_3-\text{Ln}_{2/3}\text{TiO}_3$ 系固溶体の室温での誘電率は極大を示す。Ln-酸化物の含有量が2.05~2.74モル%を越えると、キュリー

点はさらに低温側に移動し、室温での誘電率は結果的に低下する。Ln-酸化物の含有量が6.90モル%よりも多くなると、面積容量がいちぢるしく減少し、本発明の目的である0.1μF/cm<sup>2</sup>以上の面積容量が得られなくなる。

さらに、希土類元素の組成比および製造処理条件が最適である場合の本発明の目的の一つである面積容量が0.27μF/cm<sup>2</sup>以上の大きいコンデンサ素子を得るためには、 $\epsilon_0$  (キュリー点=25℃)を小さくするLa, およびCeの含有量は希土類元素Lnの全含有量に対して20原子%を超えてはならない。すなわち、LaあるいはCeの含有量がLnの全含有量に対して20原子%を超えると、Ln-酸化物の含有量が2.05~2.74モル%の最適組成比範囲の固溶体であっても、また製造処理条件が最適であっても、面積容量0.27μF/cm<sup>2</sup>以上、絶縁破壊電圧500V以上のコンデンサを得ることができなくなるので、好ましくない。

上記 $\text{BaTiO}_3-\text{Ln}_{2/3}\text{TiO}_3$ 固溶体にMn, Fe, Ni, CrおよびCoの酸化物の少なくとも一

つを添加含有させると、誘電体層の固有抵抗が高くなり、一方、酸素イオン空孔型半導体部分の固有抵抗はほとんど変わらないので、表面誘電体層型半導体磁器コンデンサの誘電損失が小さくなり、また絶縁破壊電圧が高くなる。さらに、Mn酸化物などの添加効果としては、電圧印加時の面積容量および絶縁抵抗の低下が抑制される。また、印加電圧を取り去った後の容量の復帰も瞬時に起こる。したがって、より高い電圧下での使用が可能となる。しかしながら、その添加含有量が5原子%を超えると、酸素イオン空孔型半導体部分の固有抵抗も高くなり、表面誘電体層型半導体磁器コンデンサの誘電損失、特に高周波での誘電損失が大きくなるので、好ましくない。また面積容量もMnなどの添加含有量に比例して小さくなる傾向にある。

また、上記 $\text{BaTiO}_3-\text{Ln}_{2/3}\text{TiO}_3$ 固溶体にSiの酸化物、たとえば $\text{SiO}_2$ の形で添加すると、Siの添加含有量が0.5~1.0原子%程度であれば焼結時における磁器の緻密化促進がみられ、絶

緑破壊電圧の向上、誘電損失の低減などの効果があるのが好ましいが、その量が原子%を越えると誘電率の低下がいちぢるしく、面積容量0.27  $\mu\text{F}/\text{cm}^2$  以上の磁器コンデンサを得ることができなくなるので望ましくない。

このように、本発明のかかる表面誘電体層型半導体磁器組成物およびその製造方法は、非常に大きい面積容量(0.1  $\mu\text{F}/\text{cm}^2$  以上)を有し、高い絶縁破壊電圧(500V以上)をもち、面積容量の電圧依存性の小さい小型大容量化の要望に沿う半導体磁器コンデンサを提供することができるものである。

以下、実施例をあげて、本発明につき詳細に説明する。

#### 実施例1

市販の工業用原料  $\text{BaCO}_3$  粉末(純度99.9%以上)、 $\text{TiO}_2$  粉末(純度99.9%以上)、また市販の試薬特級  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ ,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Dy}_2\text{O}_3$  の各粉末(純度はいずれも99.9%以上)を用い、下記の

第2表の組成比になるように配合し、ボットとウレタンボールを用いて湿式混合し、乾燥した後、1150°Cの温度で4時間仮焼した。この仮焼物を湿式粉碎し、乾燥した後、ポリビニールアルコール水溶液をバインダーにして混合し、32メッシュパスに整粒した。この整粒粉を、直径13mm、厚さ0.6mmの円板形に約1トン/ $\text{cm}^2$ の加圧で成形し、これらの成形体を空気中において1300°Cの温度で2時間焼成して、直径約10.5cm、厚み0.4mmの円板形誘電体磁器を得た。これらの円板形誘電体磁器を75%  $\text{N}_2$ -25%  $\text{H}_2$ 混合ガス気流中にて1050°Cの温度で2時間加熱処理して酸素イオン空孔型半導体磁器を得、さらにこれらの酸素イオン空孔型半導体磁器を酸素気流中において1000°Cの温度で加熱処理した。

(以下余白)

第2表

試料番号	磁器組成 (モル%)									
	BaO	TiO <sub>2</sub>	NdO <sub>3</sub> /2	PrO <sub>11</sub> /6	SmO <sub>3</sub> /2	EuO <sub>3</sub> /2	GdO <sub>3</sub> /2	DyO <sub>3</sub> /2	LaO <sub>3</sub> /2	CeO <sub>2</sub>
1*	49.38	50.12	0.5	0	0	0	0	0	0	0
2	49.16	50.17	0.67	0	0	0	0	0	0	0
3	48.30	50.34	1.36	0	0	0	0	0	0	0
4	47.45	50.51	2.04	0	0	0	0	0	0	0
5	46.58	50.68	2.74	0	0	0	0	0	0	0
6	45.68	50.86	3.46	0	0	0	0	0	0	0
7	44.80	51.04	4.16	0	0	0	0	0	0	0
8	41.38	51.72	6.90	0	0	0	0	0	0	0
9*	40.13	51.97	7.90	0	0	0	0	0	0	0
11*	49.38	50.12	0	0.5	0	0	0	0	0	0
12	49.16	50.17	0	0.67	0	0	0	0	0	0

試料番号	磁器組成 (モル%)									
	BaO	TiO <sub>2</sub>	NdO <sub>3</sub> /2	PrO <sub>11</sub> /6	SmO <sub>3</sub> /2	EuO <sub>3</sub> /2	GdO <sub>3</sub> /2	DyO <sub>3</sub> /2	LaO <sub>3</sub> /2	CeO <sub>2</sub>
14	46.58	50.68	0	2.74	0	0	0	0	0	0
18	41.38	51.72	0	6.90	0	0	0	0	0	0
19*	40.13	51.97	0	7.90	0	0	0	0	0	0
21*	49.38	50.12	0	0	0.5	0	0	0	0	0
22	49.16	50.17	0	0	0.67	0	0	0	0	0
24	46.58	50.68	0	0	2.74	0	0	0	0	0
28	41.38	51.72	0	0	6.90	0	0	0	0	0
29*	40.13	51.97	0	0	7.90	0	0	0	0	0
32	49.16	50.17	0	0	0	0.67	0	0	0	0
34	47.00	50.60	0	0	0	2.40	0	0	0	0
38	41.38	51.72	0	0	0	6.90	0	0	0	0
42	49.16	50.17	0	0	0	0	0.67	0	0	0
44	47.44	50.51	0	0	0	0	2.05	0	0	0
48	41.38	51.72	0	0	0	0	6.90	0	0	0

52	49.16	50.17	0	0	0	0	0	0	0.67	0	0	0
54	47.44	50.53	0	0	0	0	0	0	2.05	0	0	0
58	41.38	51.72	0	0	0	0	0	0	6.90	0	0	0
64*	47.44	50.51	0	0	0	0	0	0	0	2.05	0	0
74*	47.00	50.60	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2.40
103	46.58	50.68	1.92	0.82	0	0	0	0	0	0	0	0
113	46.58	50.68	1.64	0.82	0.28	0	0	0	0	0	0	0
125	46.84	50.64	0	0	1.26	1.26	0	0	0	0	0	0
127	47.05	50.59	0	0	1.18	0.59	0.59	0	0	0	0	0
164	46.84	50.64	1.52	0.76	0	0	0	0	0	0.24	0	0
165	46.84	50.64	1.34	0.68	0	0	0	0	0	0.50	0	0
166*	46.84	50.64	1.19	0.58	0	0	0	0	0	0	0.75	0
184	47.05	50.59	0	0	1.42	0	0	0	0.071	0	0.23	0
185	47.05	50.59	0	0	1.25	0	0	0	0.64	0	0.47	0
186*	47.05	50.59	0	0	1.11	0	0	0	0.54	0	0.71	0

\*印は比較用試料

○印はLn についての最適含有量を示す。

このようにして得られた表面誘電体層型半導体磁器の両面に、銀電極を焼き付けてコンデンサ素子とし、その単位面積当りの容量C(測定周波数1 kHz)、誘電損失  $\tan \delta$  (1 kHz)、絶縁抵抗 IR (測定時の最大印加電圧: 直流 50 V)、絶縁破壊電圧  $V_b$  を測定した。その結果を第3表に示す。

(以下余白)

第 3 表

21

試料 番号	コンデンサ特性			
	$C (\mu F/cm^2)$	$\tan \delta$	IR ( $\Omega$ )	$V_b$ (V)
1*	0.05	0.124	$1 \times 10^{11}$	900
2	0.14	0.079	$1 \times 10^{11}$	870
3	0.29	0.053	$9 \times 10^{10}$	850
4	0.43	0.034	$1 \times 10^{11}$	800
○ 5	0.54	0.025	$8 \times 10^{10}$	820
6	0.38	0.020	$8 \times 10^{10}$	900
7	0.24	0.019	$8 \times 10^{10}$	900
8	0.17	0.018	$1 \times 10^{11}$	950
9*	0.08	0.022	$1 \times 10^{11}$	980
11*	0.04	0.111	$7 \times 10^{10}$	820
12	0.16	0.068	$9 \times 10^{10}$	800
○ 14	0.40	0.024	$1 \times 10^{11}$	900
18	0.12	0.017	$1 \times 10^{11}$	930
19*	0.06	0.023	$1 \times 10^{11}$	800
21*	0.08	0.108	$7 \times 10^{10}$	740
22	0.17	0.080	$1 \times 10^{11}$	820
○ 24	0.56	0.029	$1 \times 10^{11}$	800
28	0.16	0.021	$1 \times 10^{11}$	830
29*	0.07	0.020	$1 \times 10^{11}$	800
32	0.18	0.077	$9 \times 10^{10}$	930

22

○ 34	0.49	0.029	$9 \times 10^{10}$	830
38	0.13	0.015	$1 \times 10^{11}$	1000
42	0.13	0.091	$1 \times 10^{11}$	1000
○ 44	0.41	0.027	$1 \times 10^{11}$	920
48	0.16	0.030	$1 \times 10^{11}$	940
52	0.14	0.074	$9 \times 10^{10}$	1050
○ 54	0.36	0.026	$1 \times 10^{11}$	870
58	0.12	0.025	$1 \times 10^{11}$	1100
○ 64*	0.25	0.026	$1 \times 10^{11}$	700
○ 74*	0.22	0.030	$1 \times 10^{11}$	680
○ 103	0.53	0.028	$1 \times 10^{11}$	790
○ 113	0.50	0.033	$9 \times 10^{10}$	940
○ 125	0.48	0.035	$1 \times 10^{10}$	810
○ 127	0.47	0.029	$8 \times 10^{10}$	860
○ 164	0.50	0.026	$8 \times 10^{10}$	920
○ 165	0.53	0.029	$1 \times 10^{11}$	830
○ 166*	0.24	0.032	$7 \times 10^{10}$	720
○ 184	0.40	0.030	$7 \times 10^{10}$	980
○ 185	0.31	0.026	$1 \times 10^{11}$	950
○ 186*	0.22	0.029	$1 \times 10^{11}$	700

\*印は比較用試料

○印はLn の最適組成比を示す。

試料 1, 11, 21 は Ln の含有量がいずれも 0.67 モル%未満であり、それぞれの面積容量 C はいずれも  $0.1 \mu\text{F}/\text{cm}^2$  未満と小さいので、本発明の範囲外とした。また試料 9, 19, 29 は Ln の含有量がいずれも 6.90 モル%を超えており、それぞれの面積容量 C はいずれも  $0.1 \mu\text{F}/\text{cm}^2$  未満と小さいので、本発明の範囲外とした。一方、試料 64, 74, 166, および 168 は面積容量がいずれも  $0.1 \mu\text{F}/\text{cm}^2$  以上あるが、Ln の含有量および製造処理条件は最適であるにもかかわらず  $0.27 \mu\text{F}/\text{cm}^2$  以上の面積容量（絶縁破壊電圧が 750~850V のレベルで）得られないので、本発明の範囲外とした。すなわち、La あるいは Ce の含有量が全希土類元素含有量の 20 原子%を超えると（試料 166, 168）、本発明の範囲外となる。

#### 実施例 2

実施例 1 と同様の  $\text{BaCO}_3$  粉末,  $\text{TiO}_2$  粉末,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  粉末,  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  粉末,  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  粉末,  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  粉末を用いて、試料番号 103, 同 125,

および同 5 の組成比になるように配合し、さらにこれらの 3 種類の組成に対して、市販の試薬特級  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CoO}$  および  $\text{SiO}_2$  の各粉末それぞれ下記の第 4 表の組成比になるように添加、配合し、以下実施例 1 と同様の製造工程、処理条件によりコンデンサ素子を作製し、実施例 1 と同様の各種測定をした。その結果を第 5 表に示す。また直流バイアス電圧印加による静電容量の減少率を測定した結果を図に示す。図における符号は試料番号を示している。ここで電圧印加による静電容量の減少率  $\Delta C/C$  は、

$$\frac{\Delta C}{C} = \frac{C_{1V} - C_x}{C_{1V}} \times 100 \quad (\%)$$

より求めた。 $C_{1V}$  は直流 1 V 印加時の静電容量で  $C_x$  は直流 x V 印加時の静電容量である。

（以下余白）

25

第 4 表

試料 番号	磁 器 組 成						
	原 子 %						
	$\text{BaO}$ , $\text{TiO}_2$ , $\text{NdO}_{3/2}$ , $\text{PrO}_{11/6}$ , $\text{SmO}_{3/2}$ , $\text{GdO}_{3/2}$ の各配合組成	$\text{MnO}_2$	$\text{FeO}_{3/2}$	$\text{NiO}$	$\text{CrO}_{3/2}$	$\text{CoO}$	$\text{SiO}_2$
201	試 料 番 号 103 の 組 成 (第 2 表 参 照)	0.5	0	0	0	0	0
202		1.0	0	0	0	0	0
204		2.0	0	0	0	0	0
206		4.0	0	0	0	0	0
207		5.0	0	0	0	0	0
208*		5.5	0	0	0	0	0
215		2.0	0.5	0	0	0	0
216		2.0	0	0.5	0	0	0
217		2.0	0	0	0.5	0	0
218		2.0	0	0	0	0.5	0
231	試 料 番 号 125 の 組 成 (第 2 表 参 照)	0	0.5	0	0	0	0
232		0	1.0	0	0	0	0
234		0	2.0	0	0	0	0
236		0	4.0	0	0	0	0
237		0	5.0	0	0	0	0
238*		0	5.5	0	0	0	0
245		0.5	2.0	0	0	0	0
246		0	2.0	0.5	0	0	0
247		0	2.0	0	0.5	0	0
248		0	2.0	0	0	0.5	0

26

262	試 料 番 号 5 の 組 成 (第 2 表 参 照)	0	0	0	0	0	0.5
264		0	0	0	0	0	1.0
266		0	0	0	0	0	2.0
267*		0	0	0	0	0	2.5
272		2.0	0	0	0	0	0.5
274		2.0	0	0	0	0	1.0
282		0	2.0	0	0	0	0.5
284		0	0	0	2.0	0	0.5

\* 印は比較用試料

第 5 表

試 料 番 号	コ ン デ ン サ 特 性			
	$C (\mu\text{F}/\text{cm}^2)$	$\tan \delta$	$IR (\Omega)$	$V_b (V)$
201	0.52	0.026	$1 \times 10^{11}$	820
202	0.47	0.024	$1 \times 10^{11}$	910
204	0.43	0.021	$1 \times 10^{11}$	950
206	0.35	0.029	$1 \times 10^{11}$	1000
207	0.31	0.047	$2 \times 10^{11}$	1100
208*	0.15	0.128	$2 \times 10^{11}$	1200
215	0.41	0.022	$1 \times 10^{11}$	1000
216	0.38	0.025	$1 \times 10^{11}$	1000
217	0.42	0.030	$1 \times 10^{11}$	1000



218	0.35	0.020	$1 \times 10^{11}$	1100
231	0.49	0.033	$8 \times 10^{10}$	890
232	0.47	0.029	$9 \times 10^{10}$	970
234	0.59	0.023	$9 \times 10^{10}$	1000
236	0.53	0.035	$1 \times 10^{11}$	1000
237	0.28	0.056	$1 \times 10^{11}$	1100
238*	0.17	0.143	$2 \times 10^{11}$	1200
245	0.40	0.023	$1 \times 10^{11}$	970
246	0.36	0.028	$1 \times 10^{11}$	1000
247	0.38	0.035	$1 \times 10^{11}$	1000
248	0.36	0.031	$1 \times 10^{11}$	1000
262	0.51	0.021	$9 \times 10^{10}$	860
264	0.47	0.018	$1 \times 10^{11}$	930
266	0.31	0.016	$1 \times 10^{11}$	1000
267*	0.16	0.015	$2 \times 10^{11}$	1200
272	0.35	0.023	$1 \times 10^{11}$	1000
274	0.34	0.020	$1 \times 10^{11}$	1100
282	0.36	0.030	$1 \times 10^{11}$	1000
284	0.29	0.019	$1 \times 10^{11}$	1100

\*印は比較用試料

試料 208, 238 はそれぞれ Mn, Fe の含有量が 5 原子% を超えており、いずれも面積容量は

29

$X_{0.0001} O_{3/2}$  ) が 2.74 モル% の組成比になるように配合し、さらにこの組成に対して  $MnO_2$  を 2.0 原子% 添加した配合物を、ポットとめのう玉石を用いて湿式混合し、乾燥した後、1150℃ の温度で 4 時間仮焼した。この仮焼物を湿式粉碎し、乾燥した。なお上記混合、粉碎過程におけるめのう玉石からの Si 成分の混入量を知るため、上記仮焼・粉碎・乾燥粉末の一部分を採取し、定量分析を行なった結果、Si の混入量は 0.3 原子% であることが判明した。次に、上記仮焼後の粉碎・乾燥粉末をポリビニールアルコール水溶液 (濃度 5%) をバインダーにして混合し、32メッシュパスに整粒した。この整粒粉を、直径 13 mm, 厚み 0.5 mm の円板形に約 1 トン/cm<sup>2</sup> の加圧力で成形した。この成形体を空気中にて 1200~1450℃ の範囲内の温度で 2 時間焼成した。このとき、1250℃ よりも低い温度ではこの成形体が十分に焼結しなかった。これに対して 1250~1450℃ の範囲内の温度で焼成したものは直径約 10.5 mm, 厚さ約 0.4 mm の緻密なく含水浸法による気孔率測

0.27  $\mu F/cm^2$  以下と小さく、 $\tan \delta$  は 0.1 以上と大きいので、本発明の範囲外とした。一方、試料 267 は Si の含有量が 2 原子% を超えており、面積容量が 0.27  $\mu F/cm^2$  以下と小さいので、本発明の範囲外とした。また Mn, Fe, Ni, Cr, および Co の酸化物を添加したものは、図に示すように添加しないものに比べて面積容量の電圧依存性が改善され、印加電圧を取り去った時の容量は元の値 (直流 1 V 印加時の容量値) に、瞬時にして復帰した。

### 実施例 3

実施例 1 と同様の  $BaCO_3$  粉末および  $TiO_2$  粉末、また、市販の安価な粗・酸化ネオジム粉末 (元素分析値: Nd 66.6 原子%, Pr 27.1 原子%, La 5.12 原子%, Sm 1.16 原子%, Ce 0.01 原子%, その他元素 X 0.01 原子%) および市販の試薬特級の  $MnO_2$  粉末を用いて、BaO 成分が 46.58 モル%,  $TiO_2$  成分が 50.68 モル%, 粗・酸化ネオジム成分 (Nd 0.666 Pr 0.271 La 0.0512 Sm 0.0116 Ce 0.0001

定の結果、その値は下記第 6 表に示すように気孔率 3% 以下) 円板形誘電体磁器が得られた。また、この磁器の両面に In-Ga 電極を塗ってその比抵抗を測定すると、その値は下記第 6 表に示すように  $10^{11} \sim 10^{12} \Omega cm$  であった。

第 6 表

試料番号	焼結温度 (℃)	気孔率 (%)	比抵抗 ( $\Omega \cdot cm$ )
301	1250	2.1	$2 \times 10^{12}$
302	1275	1.7	$1 \times 10^{12}$
303	1300	1.0	$8 \times 10^{11}$
304	1325	0.9	$8 \times 10^{11}$
305	1350	0.9	$7 \times 10^{11}$
306	1400	1.1	$4 \times 10^{11}$
307	1450	1.5	$3 \times 10^{11}$

次に、このようにして得られた誘電体磁器それぞれを、75%  $N_2$  - 25%  $H_2$  混合ガス気流中において 800~1300℃ の範囲内の温度で 2 時間加熱処理し、得られた磁器の両面に In-Ga 電極を塗布しその比抵抗を測定した。その結果を第 7 表に示す。

第 7 表

試料 番号	使用した試料 番号(第6表)	熱処理温度(℃)	比抵抗 ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )
402*	302	850	130
404*	304	850	86
406*	306	850	100
412	302	900	6.3
414	304	900	5.1
416	306	900	5.5
442	302	1050	1.9
444	304	1050	1.6
446	306	1050	1.5
462	302	1150	1.1
464	304	1150	0.92
466	306	1150	1.0
472	302	1250	0.84
474	304	1250	0.66
476	306	1250	0.79
492	302	1300	0.77
494	304	1300	0.63
496	306	1300	0.81

\*印は比較用試料

試料 402, 404, 406 は比抵抗がそれぞれ  $130 \Omega \cdot \text{cm}$ ,  $86 \Omega \cdot \text{cm}$ ,  $100 \Omega \cdot \text{cm}$  と高く、酸素イオン空孔型半導体化が不十分であった。したがって、還元性雰囲気中での熱処理温度が  $900^\circ\text{C}$  未満の低い温度域については本発明の範囲外とした。他の試料はすべて比抵抗が低く十分に半導体化されていた。

さらに、このようにして得られた酸素イオン空孔型半導体磁器を、酸素気流中において  $700 \sim 1300^\circ\text{C}$  の範囲内の温度で加熱処理して得た磁器の両面に銀電極を焼き付けてコンデンサ素子とし、そのコンデンサ特性、すなわち面積容量  $C$  ( $1\text{kHz}$ )、誘電損失  $\tan \delta$  ( $1\text{kHz}$ )、絶縁抵抗  $IR$  (直流  $50\text{V}$ )、絶縁破壊  $V_b$  を測定した。その結果を第 8 表に示す。

(以下余白)

第 8 表

試料 番号	使用した 試料番号 (第7表)	熱処理 温度(℃)	コンデンサ特性			
			$C(\mu\text{F}/\text{cm}^2)$	$\tan \delta$	$IR(\Omega)$	$V_b(\text{V})$
1444*	444	750	1.2	0.235	$3 \times 10^4$	40
1464*	464	750	1.3	0.341	$4 \times 10^4$	50
1494*	494	750	1.5	0.442	$2 \times 10^3$	20
2444	444	800	0.63	0.070	$8 \times 10^9$	400
2464	464	800	0.71	0.061	$8 \times 10^9$	550
2494*	494	800	1.2	0.249	$4 \times 10^3$	20
3444	444	900	0.60	0.045	$8 \times 10^{10}$	680
3464	464	900	0.58	0.047	$1 \times 10^{11}$	590
3494*	494	900	1.4	0.510	$5 \times 10^3$	20
5444	444	1000	0.57	0.027	$1 \times 10^{11}$	860
5464	464	1000	0.58	0.031	$1 \times 10^{11}$	820
5494*	494	1000	1.8	0.311	$7 \times 10^3$	30
7444	444	1100	0.46	0.033	$1 \times 10^{11}$	900
7464	464	1100	0.42	0.026	$1 \times 10^{11}$	1000
7494*	494	1100	1.3	0.379	$1 \times 10^4$	30
8444	444	1200	0.17	0.019	$1 \times 10^{11}$	1000
8464	464	1200	0.21	0.024	$1 \times 10^{11}$	1100
8494*	494	1200	1.6	0.254	$2 \times 10^3$	20
9444*	444	1250	0.03	0.058	$1 \times 10^{11}$	1200
9464*	464	1250	0.05	0.047	$1 \times 10^{11}$	1200
9494*	494	1250	1.5	0.397	$3 \times 10^4$	30

\*印は比較用試料

第 8 表において、試料 1494, 2494, 3494, 5494, 7494, 8494, 9494 は、焼結後の還元性雰囲気処理工程において  $1300^\circ\text{C}$  で加熱して得た試料で、酸素の体積拡散がほとんど起らないため表面誘電体層が形成されず、絶縁破壊電圧はいちちるしく低く ( $50\text{V}$  以下)、実用に耐えない。このように、還元性雰囲気中での熱処理温度が  $1250^\circ\text{C}$  を越えると好ましくないため、 $1250^\circ\text{C}$  より高い温度域については本発明の範囲外とした。また、試料 9444, 9464 については、酸化性雰囲気中での熱処理温度が  $1250^\circ\text{C}$  と高すぎて再酸化容量が小さい。このため酸化性雰囲気中での熱処理温度については、 $1200^\circ\text{C}$  を越える温度域を本発明の範囲外とした。試料 1444, 1464 は酸化性雰囲気中での熱処理温度が  $800^\circ\text{C}$  より低いため、十分に再酸化されていず、そのため表面誘電体層の厚みが薄く、絶縁破壊電圧が  $100\text{V}$  以下と低く、実用に耐えない。上記以外の試料は、すべて  $0.1 \mu\text{F}/\text{cm}^2$  以上の非常に大きい面積容量を持ち、かつ  $500\text{V}$  以上の高い破壊電圧をもってあり、

本発明の目的を満足するものである。

#### 4、図面の簡単な説明

図は代表的な試料の印加電圧と面積容量の減少率との関係を示す。

代理人の氏名 弁理士 中 尾 敏 男 ほか1名

